

## **BAB I**

### **PENDAHULUAN**

#### **A. Latar Belakang**

Antiradikal adalah substansi yang diperlukan tubuh untuk menetralkan radikal bebas dan mencegah kerusakan yang ditimbulkan terhadap sel normal, protein dan lemak. Jika daya tubuh menurun, tubuh akan mudah terserang penyakit. Dalam kondisi daya tahan tubuh menurun itulah radikal bebas sebagai agen infeksi maupun racun akan mudah menembus pertahanan tubuh. Paparan radikal bebas yang berlebihan dan secara terus menerus dapat menyebabkan kerusakan sel, mengurangi kemampuan sel untuk beradaptasi terhadap lingkungannya, dan pada akhirnya dapat menyebabkan kematian sel, sehingga timbul gangguan dan penyakit seperti kanker, atherosklerosis, stroke, Alzheimer, jantung, penuaan (Langseth, 1995; Zaeoung *et al.*, 2004; Khalaf *et al.*, 2008). Radikal bebas tersebut dapat dicegah atau diobati dengan antiradikal.

Berdasarkan sumbernya, antiradikal ada dua macam, yaitu antiradikal alami dan antiradikal sintetik. Antiradikal sintetik seperti BHA (*butylated hydroxy aniline*) dan BHT (*butylated hydroxy toluen*) telah diketahui memiliki efek samping yang besar antara lain menyebabkan kerusakan hati. Di sisi lain, alam menyediakan sumber antiradikal yang efektif dan relatif aman seperti flavonoid, komponen fenolik, vitamin C, beta karoten dan lain-lain (Damayanti *et al.*, 2007; Padalia *et al.*, 2011). Tanaman jahe merupakan salah satu tanaman famili *Zingiberaceae* yang mempunyai kandungan fenolik (Sirat *et al.*, 1996; Ravindran *et al.*, 2005).

Senyawa fenolik yang terkandung dalam famili *Zingiberaceae* seperti gingerol, shogaol, gingeron, bideskurkuminoid, kaempferol, flavonoid, terpenoid

dan konstituen non polar seperti kurkuminoid, kava piron dan gingerol, telah diketahui memiliki aktivitas antiradikal (Sirat *et al.*, 1996; Surh, 2003; Stoilova *et al.*, 2006; Ravindran *et al.*, 2005). Ekstrak etanol rimpang jahe mengandung kadar fenol total 870,1 mg/g ekstrak kering. Pada konsentrasi 20,0 µg/mL, ekstrak etanol rimpang jahe mampu menangkap 90,1 % radikal DPPH. Ekstrak etanol rimpang jahe memiliki potensi sebagai antiradikal yang melebihi dari butil hidroksitoluen (BHT) dengan IC<sub>50</sub> 0,64 µg/mL dibandingkan dengan IC<sub>50</sub> dari BHT 7,02 µg/mL untuk penghambatan DPPH aktivitas antioksidan (Stoilova *et al.*, 2006).

Berdasarkan penelitian yang ada, sebagian besar hanya mengungkapkan potensi jahe sebagai antiradikal. Kandungan senyawa dalam jahe yang berperan sebagai aktivitas antiradikal belum diteliti. Metode partisi cair-cair merupakan pemisahan komponen kimia diantara dua fase pelarut yang tidak saling bercampur. Komponen kimia akan terpisah ke dalam kedua fase sesuai dengan tingkat kepolarannya dengan perbandingan konsentrasi yang tetap (Gu, 2000). Penelitian ini dilakukan untuk membandingkan profil kandungan senyawa kimia pada partisi bertingkat. Partisi bertingkat (polar, semi polar, non polar) akan mempengaruhi profil kandungan kimia pada masing-masing fraksi. Perbedaan profil kandungan kimia tersebut dimungkinkan berpengaruh terhadap aktifitas antiradikal. Dengan penelitian ini, diharapkan dapat diketahui senyawa yang menyumbangkan aktivitas antiradikal.

## B. Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian latar belakang yang telah dikemukakan di atas, dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut:

1. Bagaimanakah pengaruh partisi bertingkat cair-cair ekstrak etanol rimpang jahe (*Zingiber officinale* Rosc.) terhadap profil kandungan senyawa kimianya?
2. Bagaimanakah korelasi profil senyawa dalam fraksi - fraksi ekstrak etanol rimpang jahe (*Zingiber officinale* Rosc.) terhadap aktivitas antiradikal ?
3. Senyawa apa saja dari rimpang jahe (*Zingiber officinale* Rosc) yang mempunyai peran sebagai aktifitas antiradikal ?

## C. Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk:

1. Menentukan pengaruh partisi bertingkat cair-cair ekstrak etanol rimpang jahe (*Zingiber officinale* Rosc.) terhadap profil kandungan senyawa kimianya.
2. Mengetahui korelasi profil senyawa dalam fraksi - fraksi ekstrak etanol rimpang jahe (*Zingiber officinale* Rosc.) terhadap aktivitas antiradikal.
3. Mengetahui kandungan senyawa kimia yang berfungsi sebagai antiradikal melalui parameter nilai  $IC_{50}$  dan profil senyawa dalam fraksi polar, semi polar dan non polar ekstrak etanol rimpang jahe (*Zingiber officinale* Rosc.).

## D. Tinjauan Pustaka

### 1. Tanaman Rimpang Jahe

#### a. Klasifikasi

Tanaman jahe mempunyai klasifikasi dalam sistematika tumbuhan (taksonomi) sebagai berikut:

Divisi	: Magnoliophyta
Kelas	: Liliopsida
Bangsa	: Zingiberales
Suku	: Zingiberaceae
Marga/ genus	: Zingiber
Jenis/ spesies	: <i>Zingiber officinale</i> Rocs. (Sutarno <i>et al.</i> , 1999).

#### b. Nama Daerah

Halia (Aceh), si padeh, sipodah (Minangkabau), jae (Jawa), jahi (Lampung), jahe (Sunda), jhai (Madura), jae (Sasak), reja (Bima), alia (Sumba) (Hernani dan Rahardjo, 2006).

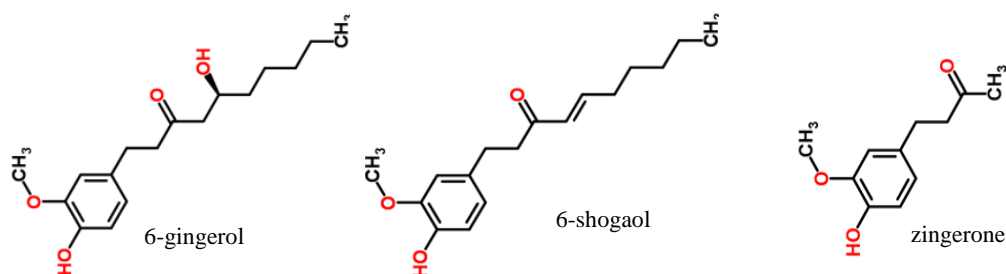
#### c. Khasiat Tanaman

Rimpang *Zingiber officinale* biasanya digunakan untuk meningkatkan nafsu makan, pengobatan influenza, muntah-muntah, terkilir, bengkak, gatal-gatal, gangguan saluran pernafasan, batuk, masuk angin, mulas, diare, digigit ular, kolera, difteri (Anonim, 1995; Sangat, 2000), menghambat peradangan lambung serta usus (Hashimoto, 2002), antimuntah, imunostimulan, antiinflamasi, antipiretik, antiplatelet, antibakteri (Chrubasika *et al.*, 2005), antijamur terhadap spesies *Pyricularia oryzae* (Endo, 1990), menghalau nyamuk *Anopheles stephensi*, *Aedes aegypti* dan *Culex quinquefasciatus* (Prajapati, 2005), serta sebagai anestesia (Geiger, 2005). Jahe juga mampu merusak sel tumor dan sel

yang terinfeksi virus (Ramadhan, 2010), antioksidan, anti-kanker, anti angiogenesis dan anti aterosklerosis (Sukla, 2007; Surh, 2003).

#### d. Kandungan Kimia Senyawa yang Berpotensi Sebagai Antioksidan

Jahe segar mengandung 4-7,5 % oleoresin yang banyak dimanfaatkan dalam industri farmasi dan makanan. Kandungan utama yang ditemukan dalam tanaman jahe yaitu oleoresin. Oleoresin adalah minyak dan dammar yang merupakan campuran minyak atsiri sebagai pembawa aroma dan sejenis dammar sebagai pembawa rasa. Oleoresin jahe terdiri dari komponen paradol, shogaol, zingerone, gingerol, resin dan minyak atsiri (Ravindran *et al.*, 2005), gingerol: 6,8 dan 10 gingerol, metil gingerol, gingerdiol, dehidrogingerdion, 10-dehidrogingerdion, gingerdion, diarilheptanoid, diterpenlakton dan galanolakton. Minyak atsiri: kampen,  $\beta$ -felandren, 1,8 sineol, borneol, sitronelol, geranial, geraniol, geranilasetat, dan linalool (Padalia *et al.*, 2011). Rumus struktur kandungan utama jahe dapat dilihat pada Gambar 1.



**Gambar 1. Rumus struktur kandungan utama jahe (Shukla, 2007).**

Oleoresin jahe berisi campuran - campuran fenolik aktif seperti gingerol, paradol dan shogaol yang mempunyai aktivitas antioksidan (Sukla, 2007). Aktivitas senyawa gingerol, shogaol, dan zingeron telah diteliti memiliki aktivitas antioksidan yang tinggi diatas vitamin E (Tejasari, 2002; Ramadhan, 2010). Ekstrak etanol rimpang jahe memiliki aktifitas antiradikal lebih tinggi daripada BHT (Stoilova *et al.*, 2006). Hasil uji aktivitas antioksidan zat menguap yang telah diteliti dapat dilihat pada Tabel 1.

**Tabel 1. Antioksidan zat volatile dari ekstrak *Z.officinale* (ZOV: *Zingiber officinale volatile*; ZOM: *Zingiber officinale* metanol; ZOW: *Zingiber officinale* water), (Zaeoung *et al.*, 2004)**

Tanaman	Minyak menguap/ Ekstrak	Antioksidan DPPH (% penghambatan $\pm$ SD pada 100 $\mu$ g/mL, n=3)
<i>Z.officinale</i>	ZOV	4,1 $\pm$ 0,8
	ZOM	86,6 $\pm$ 0,0 (EC <sub>50</sub> =35,6 $\pm$ 1,0 , n=6)
	ZOW	61,5 $\pm$ 0,4

## 2. Fraksinasi

Fraksinasi merupakan prosedur pemisahan yang bertujuan memisahkan golongan utama kandungan yang satu dari kandungan yang lain. Senyawa yang bersifat polar akan masuk ke pelarut polar dan senyawa non polar akan masuk ke pelarut non polar (Harborne, 1987). Mekanisme pemisahan yang terjadi dalam metode fraksinasi yang digunakan adalah partisi yakni analit akan terdistribusi diantara kedua pelarut sesuai dengan kelarutan relatif diantara keduanya (Gandjar dan Rohman, 2007). Pelarut yang mempunyai berat jenis lebih besar dari air akan berada pada lapisan bawah, sedangkan pelarut yang mempunyai berat jenis lebih kecil dari air akan berada pada lapisan atas (Wiley dan Sons, 2003). Jenis pelarut dapat dilihat berdasarkan kepolaran pelarut, dapat dilihat pada Tabel 2.

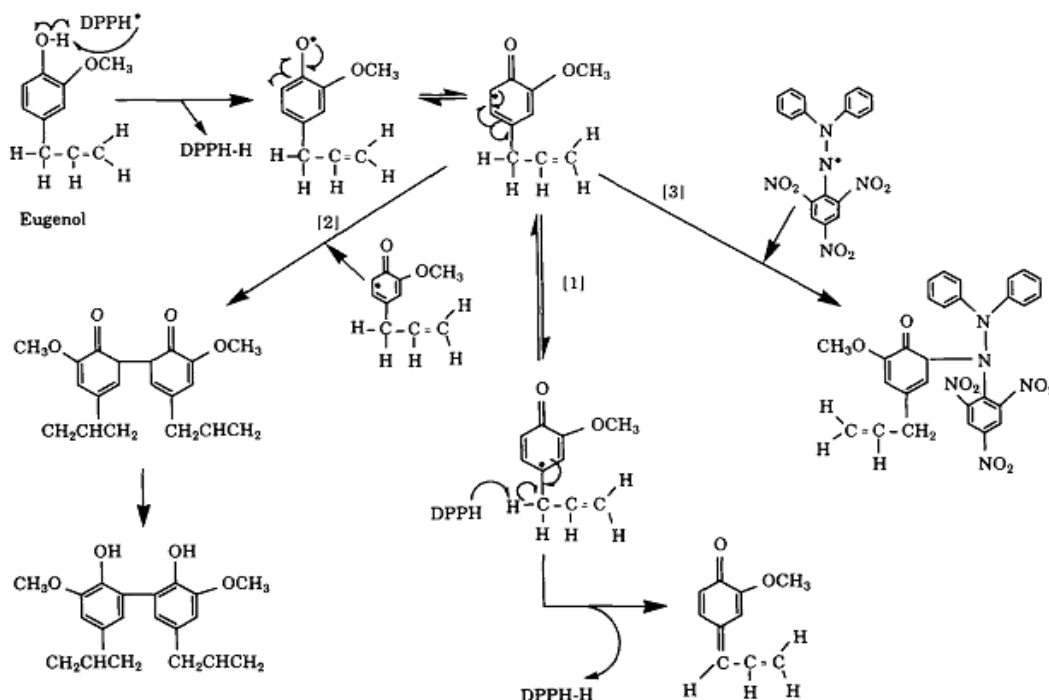
**Tabel 2. Macam pelarut dengan tingkat kepolaran, (Stahl, 1985)**

Pelarut	Titik didih (TD) ( $^{\circ}$ C/750 torr)	Tetapan dielektrikum ( $\epsilon$ ) pada 20 $^{\circ}$ C	Viskositas Cp pada 20 $^{\circ}$ C
n-Heksana	68,7	1,890	0,326
Toluena (toluol)	110,6	2,379	0,900
Kloroform	61,3	4,806	0,580
Eter (dietil eter)	34,6	4,34	0,233
Aseton	56,5	20,70 (T=25 $^{\circ}$ C)	0,316 (T=25 $^{\circ}$ C)
Etanol	78,5	24,30 (T=25 $^{\circ}$ C)	1,200
Metanol	64,6	33,62	0,597
Air	100,0	80,37	1,005
Asam asetat	117,9	6,15	1,049
Ammoniak	30,9	-	0,59

Efek elusi akan naik apabila terjadi kenaikan tingkat kepolaran suatu pelarut. Misalnya, n-heksana nonpolar mempunyai efek elusi lemah, kloroform cukup kuat dan metanol yang bersifat polar efek elusinya kuat. Laju rambat analit tergantung kepada viskositas pelarut dan struktur lapisan (Stahl, 1985).

### **3. Uji aktivitas antiradikal**

Radikal bebas yang biasanya digunakan sebagai model dalam penelitian peredam radikal bebas (antiradikal) atau antioksidan adalah 1,1-difenil-2-pikrilhidrazil (DPPH) (Windono, 2001). Metode DPPH merupakan metode yang mudah, murah dan cepat untuk menetapkan kapasitas antiradikal (Koleva *et al*, 2001 *cit* Marxen *et al*, 2007). Senyawa DPPH merupakan senyawa radikal bebas yang stabil. Radikal DPPH mempunyai absorbansi yang kuat pada  $\lambda$  517 nm dengan warna ungu yang khas. Antioksidan dapat menyumbangkan elektron kepada DPPH dan menghasilkan warna kuning yang merupakan ciri spesifik reaksi radikal DPPH (Vaya dan Aviram, 2001). Mekanisme pendonoran elektron dari antioksidan kepada DPPH dapat melalui tiga kemungkinan yaitu: donasi hidrogen kedua, dimerisasi dan kompleksasi (Gambar 2) (Williams *et al.*, 1995). Perubahan yang terjadi pada reaksi radikal DPPH dapat diukur dengan spektrofotometri, dan diplotkan terhadap konsentrasi (Reynertson, 2007).



Gambar 2. Reaksi Radikal DPPH dengan Antioksidan Eugenol (Williams *et al*, 1995).

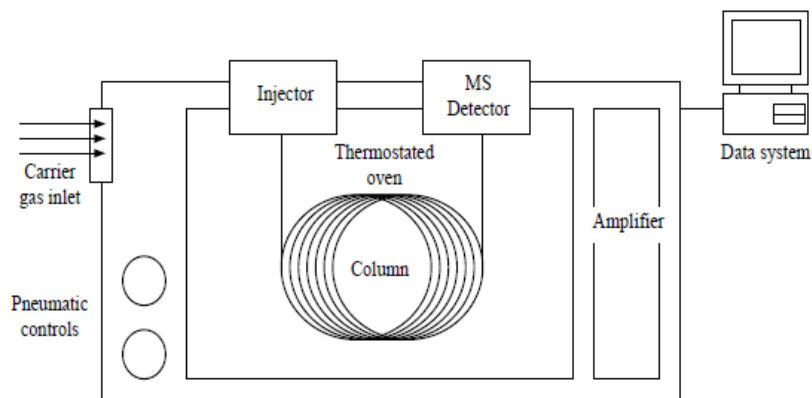
#### 4. Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)

Gas Chromatography Mass Spectrometry merupakan gabungan dua buah alat yaitu kromatografi gas dan spektrometri massa. GC-MS digunakan untuk mendeteksi massa antara 10 m/z hingga 700 m/z (Fessenden, 1982). Kromatografi gas berfungsi sebagai alat pemisah berbagai komponen campuran dalam sampel (Agusta, 2000). Prinsip kerja dari kromatografi gas terkait dengan titik didih senyawa yang dianalisis serta perbedaan interaksi analit dengan fase diam dan fase gerak. Senyawa dengan titik didih yang tinggi memiliki waktu retensi yang lama. Senyawa yang lebih terikat dalam fase cair pada permukaan fase diam juga memiliki waktu retensi yang lebih lama (Clark, 2007). Spektrometri massa berfungsi untuk mendeteksi masing-masing molekul komponen yang telah dipisahkan pada sistem kromatografi gas (Agusta, 2000). Prinsip kerja spektrometri massa adalah menembak bahan yang sedang dianalisis dengan berkas elektron dan secara kuantitatif mencatat hasilnya sebagai suatu spektrum



fragmen ion positif. Fragmen-fragmen tersebut berkelompok sesuai dengan massanya (Fessenden, 1982).

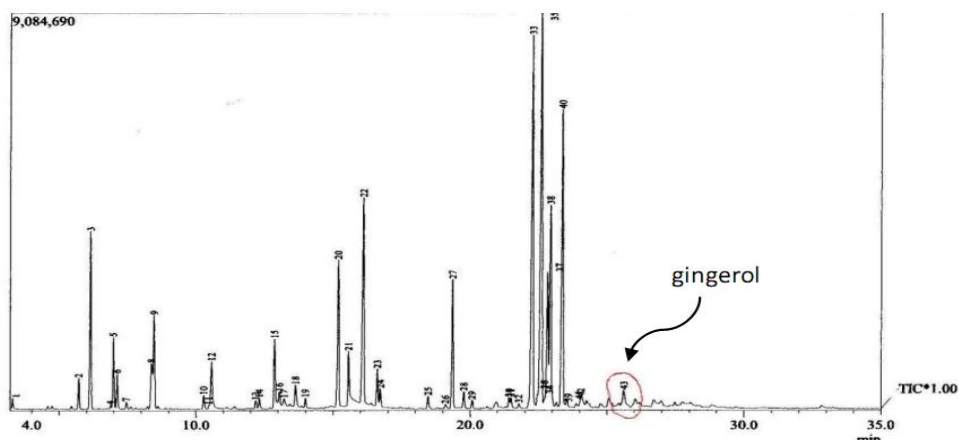
Kebanyakan analisis dengan GCMS dapat dibagi dalam dua kelompok, yaitu: kualitatif dan kuantitatif. Kedua analisis tersebut menggunakan spektrometer massa sebagai detektor (Munson, 1991). Berdasarkan analisis GC-MS diperoleh dua informasi dasar, yaitu hasil analisis kromatografi gas yang ditampilkan dalam bentuk kromatogram dan hasil analisis spektrometri massa yang ditampilkan dalam bentuk spektrum massa. Kromatogram memberikan informasi mengenai jumlah komponen kimia yang terdapat dalam campuran yang dianalisis (jika sampel berbentuk campuran) yang ditunjukkan oleh jumlah puncak yang terbentuk pada kromatogram berikut kuantitas masing-masing. Spektrum massa hasil analisis sistem spektroskopi massa merupakan gambaran mengenai jenis dan jumlah fragmen molekul yang terbentuk dari suatu komponen kimia (masing-masing puncak pada kromatogram). Setiap fragmen yang terbentuk dari pemecahan suatu komponen kimia memiliki berat molekul yang berbeda dan ditampilkan dalam bentuk diagram dua dimensi,  $m/z$  ( $m/e$ , massa/muatan) pada sumbu X dan intensitas pada sumbu Y yang disebut spektrum massa (Agusta, 2000). Gambar 3 merupakan sistem komponen yang terdapat dalam kromatografi gas. Kandungan kimia minyak atsiri *Zingiber officinale* telah dianalisis menggunakan GCMS, seperti yang tertera pada Tabel 3. Hasil analisa ekstrak oleoresin jahe menggunakan pelarut campuran etanol-air ditunjukkan pada kromatogram Gambar 4.



**Gambar 3. Gas Chromatography Mass Spectroscopy (GC-MS)**

**Tabel 3. Identifikasi konstituen kimia minyak menguap dengan GC/MS (Purnomo *et al.*, 2010)**

Peak	Fresh ginger rhizome extract			
	Compounds	Molecule Structure	Retention Time (min)	Amount (%)
1	Hexanal	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	3.649	2.55
2	α-Pinene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	6.142	0.34
3	Camphene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	6.566	1.53
4	Octanal	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O	8.157	0.84
5	β-Phellandrene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	8.994	0.89
6	1-Hexadecanol	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O	9.058	0.25
7	Borneol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	3.628	0.53
8	Decanal	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O	14.810	2.08
9	Citral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	16.008	1.07
10	E-Citral	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	16.950	6.98
11	Isobornyl Acetate	C <sub>12</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	17.325	0.05
12	2-Undecanone	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O	17.547	0.31
13	Propiconazole	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> C <sub>12</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	20.133	0.37
14	B-elemene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	20.427	0.40
15	Isocaryophyllen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	21.585	0.14
16	(z) β-farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	22.116	1.48
17	Ar-curcumen	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	22.913	4.91
18	Zingiberene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	23.297	33.50
19	α-farnesene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	23.518	7.82
20	β-bisabolene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	23.593	4.41
21	β-sesquiphellandrene	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	24.027	12.25
22	Artemesia Triene	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	24.208	0.22
23	Elemol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	24.755	0.51
24	Nerolidol Z	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	25.719	0.24
25	d-nerolidol	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> O	26.296	0.62
26	Dehydrolinalool	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	26.722	0.26
27	Zingerone	C <sub>11</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	27.409	5.68
28	Thujyl alcohol	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	27.675	0.88
29	Trans-Carveol	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	28.124	0.40
30	1-Hexadecene	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	30.167	0.40



**Gambar 4. Hasil analisa oleoresin ekstrak etanol rimpang jahe menggunakan GCMS, (Ramadhan dan Phaza, 2010).**

Secara umum, radikal bebas dan aktivitas antioksidan dari fenolik (misalnya: flavonoid, asam fenolat), tergantung pada jumlah dan posisi dari penyumbang hidrogen kelompok hidroksil pada cincin aromatik dari molekul fenolik, dan juga dipengaruhi oleh faktor-faktor lain, seperti glikosilasi dari aglikon, penyumbang H lain (-NH,-SH) (Cai *et al.*,2004 *cit* Purnomo *et al.*,2010).

Aktivitas antiradikal dari ekstrak rimpang jahe telah diteliti, yaitu berkisar antara 79,19 %. Hasil tersebut masih masuk dalam rentang kisaran antioksidan jahe yaitu 60-90 %. Hal itulah yang menyebabkan tanaman jahe dimasukkan ke dalam kelompok tanaman yang mempunyai aktivitas tinggi sebagai antiradikal. Dari Tabel 3 dan Gambar 4, telah diteliti kandungan ekstrak rimpang jahe menggunakan GCMS dan diantara kandungan tersebut berfungsi sebagai aktifitas antiradikal (Purnomo *et al.*,2010).

## **E. Landasan Teori**

Penelitian mengenai aktivitas antiradikal dari famili *Zingiberaceae* telah dilakukan. Ekstrak etanol rimpang *Zingiber officinale* menunjukkan aktivitas

antioksidan (menggunakan metode DPPH (1,1-difenil-2-pikrilhidrazil)) dengan  $IC_{50}$  0,64  $\mu\text{g/mL}$ , lebih rendah dibanding BHT ( $IC_{50}$  7,02  $\mu\text{g/mL}$ ) (Stoilova *et al.*, 2006).

Ekstrak air *Zingiber officinale* mengandung 6-gingerol, sebagian besar ditemukan di rimpang dalam konsentrasi 130-7,138 ppm. Konstituen non polar yaitu kurkuminoid, kava piron dan gingerol yang diisolasi dari tanaman *Zingiberaceae* telah dilaporkan memiliki aktivitas antioksidan (Sirat *et al.*, 1996 *cit*, Chen *et al.*, 2008). Komponen fenolik aktif seperti shogaol dan gingerol yang memiliki efek antioksidan dan anti-kanker (Surh, 2003).

Partisi bertingkat menyebabkan senyawa yang terdistribusi berbeda berdasar tingkat kepolarannya. Analisis terhadap distribusi senyawa hasil partisi bertingkat dapat diperoleh profil senyawa yang terdapat dalam *Zingiber officinale*. Profil tersebut dapat dikorelasikan dengan potensi aktivitas antiradikalnya, sehingga dapat ditentukan senyawa yang mempunyai potensi paling besar sebagai antiradikal.

## F. Hipotesis

Berdasarkan uraian di atas, dapat dirumuskan bahwa dengan partisi bertingkat cair-cair ekstrak etanol rimpang jahe (*Zingiber officinale* Rosc.) dapat diketahui pengaruhnya terhadap profil kandungan senyawa kimia tiap fraksi dan senyawa-senyawa apa saja yang terkandung dalam ekstrak etanol rimpang jahe yang berpotensi sebagai antiradikal.